



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

RECD 04 JUL 2003

WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industrial

N. PG2002 A 000015



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, li 11 GIU. 2003

IL DIRIGENTE

Giampietro Carlotto

Giampietro Carlotto

BEST AVAILABLE COPY

HLG

PF

rod. fiscal

(over)

PG

classe pronosta (sezici/scl)

SE ISTANZA: DATA _____

CONCLUSIONS

razione o organizzazione**tipo di priorità**

Abstract

allegata
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Date _____

N° Protocollo

NEW GADABOZZO

107

20000

VENSPMILA

LIRE

MINISTRO

DE

氣血

SCIoglimento RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

conferma singola priorità

obliquator

oblique

FIRMA DEL/II RICHIEDENTE (I)

SI

codice

Req. A

VENT IDUE

100

CONFIDENTIAL

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

BEST AVAILABLE COPY

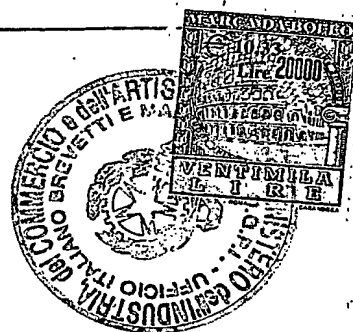
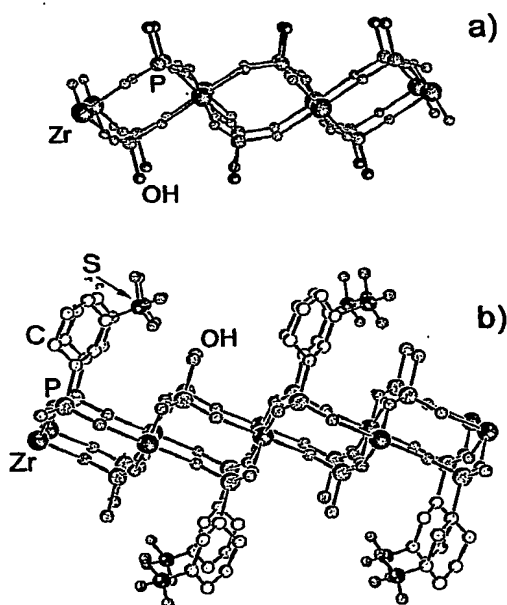
D. TITOLO

UN METODO INNOVATIVO PER LA PREPARAZIONE DI MEMBRANE NANOPOLIMERICHE
A CONDUZIONE PROTONICA PER USI IN CELLE A COMBUSTIBILE O IN REATTORI
CATALITICI A MEMBRANA

L. RIASSUNTO

L'invenzione è basata sulla preparazione di una soluzione organica contenente acidi fosfonici e sali di metalli tetravalenti che si comporta come una soluzione di fosfati-fosfonati lamellari dei metalli corrispondenti, composti completamente insolubili nei solventi noti. Tale peculiarità permette un facile inserimento di particelle dei suddetti composti sia nei pori di membrane porose, sia nelle matrici di quei polimeri che sono solubili nei medesimi solventi organici, sia nelle regioni d'interfaccia elettrodo/membrana delle celle a combustibile. L'uso di fosfati-fosfonati di zirconio ad elevata conducibilità protonica (in alcuni casi superiore a $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) consente la preparazione di membrane porose impregnate e membrane nano-polimeriche che associano buone caratteristiche meccaniche, e/o ridotta permeabilità a specie gassose, ad una buona conducibilità protonica. Tali membrane possono pertanto trovare utile impiego in celle a combustibile anche a temperature superiori a 80°C . Tali membrane possiedono anche un'elevata attività catalitica, e possono pertanto essere impiegate nei reattori catalitici a membrana.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"UN METODO INNOVATIVO PER LA PREPARAZIONE DI MEMBRANE NANO-POLIMERICHE A CONDUZIONE PROTONICA PER USI IN CELLE A COMBUSTIBILE O IN REATTORI CATALITICI A MEMBRANA"

a nome: Giulio Alberti, Mario Casciola

deposita in data 22-3-02

presso la Camera di Commercio Industria Artigianato Agricoltura di Perugia.

L'interesse per le membrane polimeriche a conduzione protonica è cresciuto considerevolmente negli ultimi anni in quanto tali membrane possono trovare impiego nelle celle a combustibile del tipo PEM FC (Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cells) che, come ben noto, sono attualmente le più idonee per alimentare sia veicoli elettrici sia apparecchiature elettriche portatili quali computers, telecamere e telefoni cellulari. Per le loro proprietà molto acide e, talvolta, superacide, queste membrane possono trovare anche interessanti applicazioni in reattori catalitici a membrana, specialmente per processi catalitici di tipo acido e superacido.

Le membrane di Nafion, per la loro elevata conducibilità protonica e l'eccellente stabilità chimica, sono attualmente le membrane più idonee per PEM FC che usano idrogeno come combustibile. Tuttavia, le membrane di Nafion sono molto costose, perdono in efficienza a temperature superiori a 80-90°C e sono eccessivamente permeabili al metanolo. Ciò fa aumentare i già alti costi delle PEM FC, complica il raffreddamento delle celle, e rende impossibile il loro utilizzo in PEM FCs che usano metanolo come combustibile. D'altra parte, il ben noto inquinamento da gas di scarico provocato dall'intenso traffico nei grandi centri urbani sta rendendo sempre più pressante la richiesta d'auto innovative non inquinanti. Tra le varie soluzioni offerte dall'attuale tecnologia, le preferenze sembrano essere attualmente orientate verso i veicoli elettrici alimentati da celle a combustibile.

Mario Casciola

Giulio Alberti

Pertanto, nelle nazioni più industrializzate, sono in corso considerevoli sforzi di ricerca per trovare nuove membrane a conduzione protonica non eccessivamente costose e con caratteristiche migliori del Nafion, specialmente per quanto concerne una maggiore temperatura d'esercizio ed una minore permeabilità al metanolo. Ciò nella speranza di poter realizzare con tali membrane nuove PEM FC più economiche ed efficienti che quelle attuali.

Due linee principali di ricerca sono attualmente seguite: a) sviluppo di membrane costituite da nuovi ionomeri che possiedono le caratteristiche sopra menzionate; b) sviluppo di membrane preparate con ionomeri dello stato dell'arte, ma con migliorate caratteristiche.

Per quanto concerne lo stato attuale delle ricerche di tipo (b), il miglioramento delle caratteristiche di uno ionomero può essere ottenuto sfruttando le attuali conoscenze sui nano-compositi polimerici. Un nano-composito polimerico (o nano-polimero) è un polimero che contiene un'apprezzabile quantità di nano-particelle inorganiche disperse in maniera il più possibile uniforme nella sua matrice polimerica. A causa dell'elevata superficie specifica delle nano-particelle, la loro interazione interfacciale con la matrice del polimero può diventare molto elevata e può perciò avere una profonda influenza sulle proprietà del polimero stesso. Più elevata è l'interazione interfacciale, più grande sarà l'influenza delle nano-particelle sulle caratteristiche del polimero. Sotto quest'aspetto, l'elevata superficie specifica delle particelle lamellari sembra essere molto conveniente. I recenti successi industriali ottenuti con i nano-compositi polimerici contenenti argille organofiliche hanno dimostrato chiaramente che la presenza di dispersioni di nano-particelle ottenute dallo sfogliamento di argille può modificare davvero in maniera considerevole alcune importanti proprietà dei polimeri quali l'infiammabilità, la permeabilità a specie neutre o ioniche, la resistenza meccanica e la stabilità termica. La strategia di disperdere polveri di composti inorganici quali silice e composti lamellari in

Amici
G. C. C.

ionomeri dello stato dell'arte per modificarne le proprietà è stata sinora poco seguita ma non è nuova. Ad esempio nel brevetto U.S.A. 5,523,181 è stato trovato che particelle molto fini di gel di silice disperse negli ionomeri favoriscono il mantenimento del bilancio idrico consentendo il funzionamento di celle a combustibile con un apporto ridotto di umidità nel flusso dei reagenti gassosi. Nel brevetto italiano IT MI 002443 del 14/11/2000 è stato trovato che la presenza di nano-particelle di gel di silice o di particelle di fosfonati di zirconio nella regioni di interfaccia elettrodi/membrana, può migliorare apprezzabilmente il rendimento di PEM FC ad idrogeno a temperature superiori a 80°C. Nel brevetto internazionale della DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (Us/Us) (international publication number WO 96/29752) è riportato che anche il fosfato acido di zirconio lamellare può modificare alcune proprietà del Nafion, migliorando ad esempio le sue proprietà meccaniche e diminuendo la sua permeabilità al metanolo. Tuttavia, va notato che l'aggiunta di particelle inorganiche non-conduttrici, quali la silice, o di bassa conducibilità protonica, quali il fosfato di zirconio, deve essere moderata (in genere minore del 10% in peso) in quanto l'aggiunta di più grandi quantità potrebbe diminuire apprezzabilmente la conducibilità protonica degli ionomeri e riflettersi quindi negativamente sull'efficienza elettrica dell'intero sistema. Oltre a ciò, va fatto notare che nel brevetto internazionale citato non è stata ben capita, e quindi non è riportata, l'influenza delle dimensioni e dell'orientazione delle particelle lamellari sulle suddette proprietà. Inoltre, poiché il fosfato di zirconio è completamente insolubile nei solventi noti, l'inserzione è stata realizzata mediante precipitazione in situ. Tale metodo non fornisce alcuna garanzia né per le dimensioni e il grado di sfogliamento dei precipitati formati, né per l'orientazione delle particelle relativamente alle facce della membrana.

Per preparare membrane composite a conduzione protonica migliori di quelle del presente stato dell'arte, è stata quindi individuata la necessità di trovare un metodo più appropriato

Ami G. T.

[Signature]

per inserire particelle lamellari insolubili nella matrice ionomerica e di utilizzare particelle aventi una conducibilità protonica molto più elevata di quella del fosfato di zirconio e preferibilmente comparabile o superiore a quella dello ionomero in cui le particelle devono essere disperse.

In un precedente brevetto italiano (IT PG 2002A 0013 del 13/03/2002) un apprezzabile miglioramento delle caratteristiche di alcune membrane ionomeriche più economiche del Nafion, quali ad esempio le membrane costituite da polieterechetoni solfonati, è stato ottenuto disperdendo nella matrice polimerica di tali ionomeri una varietà di particelle lamellari ottenute per sfogliamento di fosfati-arilenfosfonati di metalli tetravalenti ad elevata conducibilità protonica ($>10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$).

Anche la presente invenzione riguarda la preparazione di nanocompositi polimerici che contengono fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti dispersi in una matrice polimerica. Tuttavia, i nano-polimeri non vengono preparati con il metodo riportato nel precedente brevetto ma si segue una strategia completamente diversa. Tale strategia, che verrà successivamente descritta in dettaglio, non solo permette l'uso di un numero elevatissimo di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti e rende la preparazione ancora più facile ed economica di quella riportata nel citato brevetto, ma permette anche un'ulteriore estensione dell'invenzione ad altre applicazioni di interesse come, ad esempio, il riempimento dei pori di membrane polimeriche e ceramiche con composti di elevatissima conducibilità protonica e di elevata attività catalitica o l'inserzione di particelle inorganiche nelle regioni di interfaccia elettrodi/membrana. I fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti, come noto, sono membri di una vasta famiglia di composti lamellari. Questi composti possono essere considerati come derivati organici dei corrispondenti fosfati lamellari dei metalli tetravalenti tra i quali il composto più investigato è il fosfato di zirconio, $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{OH})_2$, che possiede la tipica struttura lamellare di tipo α , illustrata schematicamente nella parte alta



Ami-Gr

Ami-Gr

(a) della figura annessa. Le composizioni dei possibili fosfati-fosfonati dei metalli tetravalenti possono essere molto diverse tra loro in quanto i gruppi fosfonati possono essere scelti tra una gran varietà di specie e possono essere impiegate anche le miscele di tali gruppi in proporzioni diverse. Allora, i fosfati-fosfonati dei metalli tetravalenti, quando non è necessario dare una precisa composizione, saranno qui semplicemente indicati mediante una formula generale $M(IV) (O_3P-G)_{2-x}(O_3P-Ar-X)_x$ dove $M(IV) = Zr, Ti, Sn, Ce$; G è un generico radicale inorganico (per esempio $-OH$) o organico (per esempio $-CH_2-OH$), o gruppo inorganico-organico (per esempio $-CH_2-SO_3H$; $-CF_2-PO_3H_2$); Ar è un radicale arilenico (per esempio fenilene); X è un gruppo acido quale $-SO_3H$ e $-PO_3H_2$ e $-COOH$; x è un coefficiente che, per la presenza dell'ingombrante gruppo arilenico, può variare da zero ad un valore massimo di circa 1.5. In tale formulazione, il gruppo O_3P- (scritto cioè con i tre ossigeni alla sinistra del fosforo) indica che ciascun fosforo è legato a tre diversi atomi di zirconio tramite tre ossigeni, come nella struttura lamellare del fosfato di zirconio di tipo α .

Nella parte bassa (b) della figura annessa è riportata, come esempio, una rappresentazione schematica della struttura di una lamella di un composto con $M(IV) = Zr$; $-G = -OH$; $-Ar = -C_6H_4-$; $-X = -SO_3H$ e $x = 1$ (cioè $Zr(O_3P-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)$).

I fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti sono molto insolubili in acqua e nei solventi organici e, quando sono presenti gruppi molto acidi, possiedono una conducibilità protonica molto elevata (in alcuni casi $> 10^{-1} S cm^{-1}$). Informazioni sulla conducibilità protonica di tali composti possono essere trovate nel lavoro di G. Alberti, M. Casciola Solid State Ionics 97, 177 (1997), mentre informazioni dettagliate sulla chimica di tali composti possono essere trovate nel capitolo 5 del volume 7 della collana Comprehensive Supramolecular Chemistry (editori del volume G. Alberti e T. Bein; editore della collana Jean-Marie Lehn), Pergamon 1996 e nella rassegna di A. Clearfield "Metal phosphonate

chemistry" in "Progress in Inorganic Chemistry", volume 47, p.371-509, John Wiley & Sons, 1998.

Nel brevetto citato è stato trovato che i fosfati e i fosfati-sulfoarilenfosfonati acidi dei metalli tetravalenti (come ad esempio i fosfato-sulfofenilenfosfonati di zirconio, $Zr(O_3P-OH)_2 \cdot x(O_3P-C_6H_4-SO_3H)_x$) si sfogliano apprezzabilmente, oltre che in acqua, anche in alcuni solventi organici quali DMF e CH_3CN e/o in loro miscele. Il fatto che si sia riusciti a formare soluzioni colloidali di tali composti negli stessi solventi capaci di solubilizzare gli ionomeri dello stato dell'arte ha facilitato la dispersione delle nano-particelle lamellari di questi composti nella matrice polimerica degli ionomeri.

La preparazione di tali nano-ionomeri prevede un procedimento in quattro steps: 1) la preparazione di un fosfato o un fosfato-sulfoarilenfosfonato di un metallo tetravalente; 2) la formazione di una sua dispersione in un solvente capace di solubilizzare lo ionomero da modificare; 3) il mescolamento di tale dispersione con una soluzione dello ionomero 4) l'evaporazione del solvente.

Tale brevetto ha rappresentato un notevole progresso relativamente al brevetto internazionale WO 96/29752 già citato, dove si è ricorsi alla precipitazione "in situ" per inserire il composto lamellare nella matrice ionomerica e dove inoltre il composto scelto è stato il fosfato di zirconio che ha una modesta conducibilità protonica (tale conducibilità può variare in un ampio intervallo, in dipendenza del grado di cristallinità, delle dimensioni delle particelle, dell'umidità relativa e della temperatura ma i valori massimi sono dell'ordine di $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). Il nuovo metodo ha permesso di controllare meglio la grandezza e l'orientamento delle particelle lamellari disperse ed inoltre ha utilizzato per la prima volta composti lamellari aventi una conducibilità protonica 10-100 volte più elevata di quella del fosfato di zirconio. Ciò ha permesso di ottenere nano-ionomeri con

Running Grid

[Signature]

tre atomi di ossigeno), mentre spettri di diffrazione di polveri ai raggi X hanno evidenziato che il primo massimo di diffrazione corrisponde alla distanza interlamellare (1,9 nm) di un composto di tipo α di formula $Zr(O_3P-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)$ ottenuto mediante precipitazione da soluzioni acquose. La conducibilità protonica è risultata anche dello stesso ordine di grandezza di quella del composto ottenuto per sintesi da soluzioni acquose. Anche se occorreranno altre evidenze strutturali per conclusioni definitive, è perciò ragionevole concludere che i composti ottenuti dopo l'eliminazione del solvente organico dai sopra citati gels hanno una struttura lamellare di tipo α e che, allo stato anidro, possono essere formulati come fosfato-sulfoarilenfosfonati, $M(IV)(O_3P-OH)_{2-x}(O_3P-Ar-SO_3H)_x$. Viene fatto notare tuttavia che il tipo di struttura dei composti ottenuti è del tutto irrilevante ai fini della presente invenzione in quanto questa è essenzialmente basata sul fatto sperimentale che, una volta eliminato il solvente dalle suddette soluzioni organiche (ad esempio mediante evaporazione), è possibile ottenere composti che dopo trattamento termico a 120-140°C divengono insolubili in tutti i solventi noti ed in alcuni casi possiedono conducibilità protoniche molto elevate.

E' stato trovato che i risultati ottenuti per i fosfati-sulfoarilenfosfonati di zirconio possono essere estesi a tutta la classe dei fosfati-fosfonati di zirconio.

Al momento non sono state effettuate ricerche specifiche per spiegare le ragioni della ritardata precipitazione dei fosfati-fosfonati dei metalli tetravalenti nei solventi organici sopra citati. Anche se non si intende legare la presente invenzione ad alcuna particolare teoria, è ragionevole supporre che gli acidi fosfonici interagiscano fortemente con i solventi protonabili diminuendo il loro potere acido. Pertanto, la velocità della reazione complessiva, che porta come composto finale al fosfato-fosfonato di zirconio di formula generale $M(VI)(O_3P-G)_{2-x}(O_3P-Ar-X)_x$ (dove G, Ar, X e x hanno lo stesso significato precedentemente riportato), potrebbe essere notevolmente rallentata, specialmente alle



basse temperature. Allora, potrebbero inizialmente formarsi solo composti intermedi solubili, quali clusters di fosfati-fosfonati di zirconile, che crescendo in grandezza e concentrazione e inglobando il solvente diventano poi gelatinosi. Durante l'essiccamento di tali gels a temperature più elevate (ad esempio $\geq 80^{\circ}\text{C}$), la reazione può essere completata con la trasformazione di tali clusters nel fosfato-fosfonato di zirconio finale, con struttura lamellare. Una volta formato, il fosfato-fosfonato lamellare di zirconio diviene insolubile nei solventi.

In ogni caso, indipendentemente dalla loro reale natura, le soluzioni ottenute si comportano, da un punto di vista pratico, come soluzioni di insolubili fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti in quanto, per essiccamento di tali soluzioni, si ottengono i composti insolubili della composizione voluta. In altre parole, tali soluzioni hanno un comportamento simile a quello di alcune soluzioni di composti organici che, polimerizzando, danno luogo ad un polimero insolubile. Ciò è di grande interesse tecnologico poiché permette di utilizzare tale soluzioni come se fossero soluzioni vere di composti molto insolubili.

Questa peculiarità permette l'utilizzo di tali soluzioni per riempire i pori di membrane porose con i suddetti fosfati-fosfonati dei metalli tetravalenti. Se infatti la membrana viene prima imbevuta con tali soluzioni e poi si fa evaporare il solvente, i suddetti composti vengono a formarsi direttamente entro i pori. A tal proposito, si fa notare che tutti i tentativi sino ad ora effettuati per ottenere tale riempimento con le dispersioni colloidali di composti lamellari sfogliati sia in acqua che in solvente organico, quali ad esempio quelle riportate nel citato brevetto italiano, hanno sempre indicato che solo il solvente può penetrare nei pori mentre le particelle lamellari rimangono sulla superficie della membrana.

La peculiarità delle soluzioni organiche della presente invenzione può essere sfruttata anche per un'altra importante applicazione in quanto i solventi usati sono fortunatamente gli stessi che vengono comunemente impiegati per solubilizzare vari polimeri, specialmente gli ionomeri acidi con proprietà di conduzione protonica quali Nafion, polieterechetoni solfonati ecc. E' allora possibile inserire le nano-particelle dei fosfati-sulfoarilenfosfonati di metalli tetravalenti in una matrice polimerica semplicemente mescolando le due soluzioni ed evaporando poi il solvente in modo da far formare le particelle desiderate direttamente entro la matrice polimerica.

Si fa notare che l'invenzione permette di preparare un numero molto grande di soluzioni diverse, alle concentrazioni desiderate, da cui possono essere ottenuti i fosfati-fosfonati dei metalli tetravalenti con un'enorme varietà di composizioni e proprietà diverse. L'invenzione può essere pertanto applicata per preparare una grande varietà di polimeri e ionomeri ibridi contenenti la percentuale in peso desiderata dei fosfati-fosfonati aventi le caratteristiche richieste.

Le soluzioni organiche si prestano anche molto bene per preparare i suddetti polimeri e ionomeri ibridi sotto forma di membrane sia con metodi di laboratorio che con macchinari automatici o semiautomatici come ad esempio il "film casting processor" tipo Erichsen. Ai fini della preparazione di nuove membrane a conduzione protonica assumono un particolare rilievo le soluzioni contenenti un acido solfoarilenfosfonico, in quanto i fosfonati contenenti gruppi acidi tipo $-SO_3H$ esibiscono una conducibilità protonica molto elevata. Sotto questo particolare aspetto, è stato trovato che rivestono una particolare importanza anche le soluzioni contenenti acidi difosfonici. Da queste soluzioni, dopo l'evaporazione del solvente, possono infatti essere ottenuti composti formulabili come $Zr(O_3P-R-PO_3H_2)_2$ or $Zr(O_3P-R)_{2-x}(O_3P-C_6H_4-PO_3H_2)_x$ dove $-R-$ è un radicale del tipo $-CH_2-$, $-CF_2-$ or $-(CF_2)_n-$. E' possibile anche la formazione di composti misti del tipo $Zr(O_3P-R-$

$\text{PO}_3\text{H}_2)_{2-x}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PO}_3\text{H}_2)_x$ e $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{R}-\text{PO}_3\text{H}_2)_{2-x}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H})_x$ con x compreso tra 0 e 1.5. Il composto di composizione $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, ottenuto per evaporazione del solvente organico, ha inoltre mostrato di possedere una conducibilità protonica molto elevata (circa $4 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 70°C e 95% di umidità relativa). Una conducibilità protonica così elevata per un composto che non contiene gruppi acidi di tipo $-\text{SO}_3\text{H}$ è certamente di interesse per lo sviluppo di conduttori protonici stabili a temperature superiori a 200°C per le quali i gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$ non possono essere utilizzati per la loro degradabilità termica.

Da quanto sopra esposto emerge anche la possibilità di un'altra importante applicazione delle soluzioni organiche della presente invenzione nel campo delle PEM FC. Tali soluzioni possono infatti essere spruzzate sugli elettrodi delle celle a combustibile direttamente come tali o in miscela con ionomeri a conduzione protonica quali ad esempio Nafion e polieterchetoni solfonati (s-PEK). In tal modo è possibile inserire in modo semplice una grande varietà di nano-particelle lamellari con elevata conducibilità protonica nelle due regioni di interfaccia elettrodo/membrana delle PEM FC. Ciò rappresenta un notevole progresso rispetto a quanto riportato precedentemente nel citato brevetto italiano MI 0022443.

E' un obiettivo della presente invenzione la preparazione di una varietà di soluzioni organiche contenenti sali di metalli tetravalenti e miscele di ossiacidi del fosforo che, a temperatura ambiente o inferiore, non diano luogo a gelificazioni o precipitazioni per un tempo sufficientemente lungo (almeno un'ora) e dalle quali, per evaporazione del solvente, si possano direttamente ottenere composti insolubili di composizione $\text{M(IV)}(\text{O}_3\text{P}-\text{G})_2$ o di composizioni miste quali $\text{M(IV)}(\text{O}_3\text{P}-\text{G})_{2-x}(\text{O}_3\text{P}-\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H})_x$ o $\text{M(IV)}(\text{O}_3\text{P}-\text{G})_{2-x}(\text{O}_3\text{P}-\text{Ar}-\text{PO}_3\text{H}_2)_x$, dove G, Ar e x hanno il significato definito precedentemente.

E' un ulteriore obiettivo della presente invenzione l'uso delle suddette soluzioni per ottenere un facile riempimento dei pori di membrane porose sia di tipo polimerico che

19

[Signature]

[Signature]

I seguenti esempi hanno lo scopo di facilitare la comprensione dell'invenzione, e non intendono limitarne in alcun modo la portata, la quale è unicamente definita dalle rivendicazioni allegate.

ESEMPIO 1

(Questo esempio illustra nei dettagli la preparazione di una soluzione contenente un sale di zirconio e ossiacidi del fosforo in NMP da cui è possibile ottenere un fosfato-fosfonato di zirconio di composizione $Zr(O_3P-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)$. Alcuni dati sulla stabilità di tale soluzioni, la distanza interstrato e la conducibilità protonica del composto ottenuto sono anche riportati).

20,6 g di propionato di zirconile anidro fornito dalla Magnesium Elektron Limited (England) vengono solubilizzati in 53 g di NMP. Poiché tale propionato ha una composizione $ZrO_{1.36}(CH_3CH_2COO)_{1.28}$ (peso molecolare 206 Dalton), la detta quantità corrisponde a 0,1 moli. Separatamente, 0,1 moli di acido sulfofenilfosfonico anidro (corrispondenti a 23,8 g) e 0,1 moli di acido fosforico anidro (corrispondenti a 9,8 g) sono solubilizzati in 65 g di NMP. Si aggiunge quindi lentamente, a temperatura ambiente e sotto agitazione, la prima soluzione alla seconda soluzione ottenendo così un'unica soluzione limpida. Se tale soluzione è conservata a temperature $\leq 30^\circ C$ non si osserva alcuna precipitazione o formazione di gels per almeno una settimana. Se la soluzione è invece riscaldata a temperature $\geq 80^\circ C$, si osserva la formazione di un gel compatto e trasparente per tempi inferiori ai 30 minuti.

Per evaporazione del solvente a $80^\circ C$ si ottiene un solido che, come evidenziato da misure 1H NMR, non contiene apprezzabili quantità di propionati mentre è ancora evidente un'apprezzabile quantità del solvente NMP. Per completa eliminazione del solvente a $130-140^\circ C$, si ottiene un solido di composizione $Zr(O_3P-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)$. La distanza

interstrato di tale composto, ottenuta dallo spettro X di diffrazione di polveri, è 1,9 nm. La conducibilità protonica è $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C e 95% di umidità relativa.

ESEMPIO 1bis

(Questo esempio illustra nei dettagli la preparazione di una soluzione in NMP dalla cui evaporazione è possibile ottenere un difosfonato di zirconio di composizione $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_2$. La stabilità di tale soluzione e la conducibilità protonica del composto ottenuto sono anche riportati).

Secondo un procedimento analogo a quello descritto nell'Esempio 1, si solubilizzano 0,1 moli di propionato di zirconile in 53 g di NMP mentre 0,2 moli di acido metandifosfonico (corrispondenti a 35,2 g) sono solubilizzati in 65 g di NMP. Si aggiunge quindi lentamente, a temperatura ambiente e sotto agitazione, la soluzione dell'acido metandifosfonico alla soluzione propionato di zirconile, ottenendo una soluzione limpida. Il comportamento di tale soluzione a temperature $\leq 30^\circ\text{C}$ e a temperature $\geq 80^\circ\text{C}$ è simile a quello della soluzione descritta nell'esempio 1.

Per evaporazione del solvente a 80°C si ottiene un residuo che per successivo riscaldamento a $130-140^\circ\text{C}$, si trasforma completamente in un composto amorfo di composizione $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_2$. La conducibilità protonica è $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C e 96% di umidità relativa

ESEMPIO 1 tris

(Questo esempio illustra la preparazione di una soluzione in NMP da cui è possibile ottenere un difosfonatosulfoarilenfosfonato di zirconio di composizione $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_{1,5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H})_{0,5}$. La stabilità di tale soluzione, la distanza interstrato e la conducibilità protonica del composto ottenuto sono anche riportati.)

Secondo un procedimento analogo a quello descritto negli esempi 1 e 1bis, si prepara una soluzione limpida contenente: 0,15 moli di acido metandifosfonico, 0,05 moli di acido

sulfonilfosfonico e 0,1 moli di propionato di zirconile in 118 g di NMP. Il comportamento di tale soluzione a temperature $\leq 30^{\circ}\text{C}$ e a temperature $\geq 80^{\circ}\text{C}$ è simile a quello della soluzione descritta nell'esempio 1.

Per evaporazione del solvente a 80°C si ottiene un residuo che, per successivo riscaldamento a $130-140^{\circ}\text{C}$, si trasforma completamente in un composto di composizione $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_{1.5}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H})_{0.5}$. La conducibilità protonica è $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ a 60°C e 98% di umidità relativa.

ESEMPIO 2

(Questo esempio illustra nei dettagli l'uso delle soluzioni organiche del tipo riportato negli esempi 1-1tris, o simili, per riempire i pori di una membrana polimerica porosa con un fosfonato di zirconio al fine di ottenere una membrana con buona conducibilità protonica.

Caso di una membrana porosa di politetrafluoroetilene (PTFE o teflon). Le conducibilità protoniche delle membrane riempite con alcuni fosfonati acidi di zirconio sono riportate.

Secondo la procedura descritta negli esempi 1-1tris, si prepara una soluzione limpida in NMP avente un contenuto corrispondente al 20-30% in peso del fosfato-fosfonato del metallo tetravalente con cui si desidera riempire i pori della membrana.

Una membrana di PTFE (Mupor microporous PM9P della Porex Corporation, GA, USA, dimensione dei pori $1,0 \mu\text{m}$; spessore $0,0051 \text{ cm}$; porosità 30%) viene degassata sotto vuoto in un essiccatore. Sempre sotto vuoto, la membrana viene completamente ricoperta, a temperatura ambiente, con la soluzione desiderata per circa 10-20 minuti. Si toglie il vuoto e si lascia la membrana ricoperta dalla soluzione per circa 1 ora in modo che la soluzione possa penetrare bene nei pori della membrana. Si toglie la membrana dal liquido, si elimina velocemente l'eccesso di liquido sulla superficie esterna (ad esempio poggiando alternativamente le facce della membrana su un foglio di carta da filtro) e si elimina il solvente dai pori per essiccamento a 80°C per un'ora circa e poi a $120-130^{\circ}\text{C}$ per circa 3

ore. Tutto il procedimento di riempimento descritto viene ripetuto più volte a seconda del grado di riempimento dei pori desiderato.

Alternativamente, specialmente se si desidera avere un gradiente di impregnazione, la membrana viene posta sul fondo di un tubo aperto (ad esempio di vetro o di altro materiale insolubile nei solventi usati) in modo da chiudere completamente il fondo. Si versa quindi nel tubo un po' della soluzione organica sopra descritta in modo da ricoprire completamente la faccia interna della membrana. Si tappa quindi la parte superiore del tubo in modo da impedire l'evaporazione del solvente organico. Si lascia infine evaporare lentamente il solvente dalla faccia esterna della membrana, aiutandosi eventualmente con una corrente di aria tiepida, in modo che il riempimento dei pori prenda luogo essenzialmente a partire da tale faccia.

Sono riportati alcuni valori di conducibilità protonica (a 65°C e 98% di umidità relativa) ottenuti per riempimento dei pori della suddetta membrana con fosfati-fosfonati, difosfonati-fosfonati e difosfonati di zirconio.

Membrana riempita con 54% in peso di $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H})(\text{O}_3\text{P}-\text{OH})$:

Conducibilità protonica: $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

Membrana riempita con 45% in peso di $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ e 10% Nafion 1100:

Conducibilità protonica: $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

Membrana riempita con 49% in peso di $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_{1,3}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H})_{0,7}$ e 3%

Nafion 1100: Conducibilità protonica: $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

ESEMPIO 2bis

(Questo esempio illustra nei dettagli l'uso delle soluzioni organiche del tipo riportato negli esempi 1-1tris, o simili, per riempire parzialmente i pori di una membrana inorganica porosa con un fosfonato di zirconio superacido al fine di ottenere una membrana con



proprietà catalitiche superacide. Caso di una membrana ceramica tubolare asimmetrica di zirconia riempita con particelle di composizione $Zr(O_3P-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)$.

Secondo la procedura descritta nell'esempio 1, si prepara una soluzione limpida in NMP avente un contenuto corrispondente al 20-30% in peso del fosfato-fosfonato del metallo tetravalente di composizione $Zr(O_3P-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)$.

Una membrana ceramica tubolare asimmetrica di ZrO_2 (TAMI tricanale, spessore nominale dello strato sottile pari a $0,14 \mu m$) viene degassata sotto vuoto in un essiccatore. Sempre sotto vuoto, la membrana viene completamente ricoperta, a temperatura ambiente, con la soluzione desiderata per circa 10 minuti e si procede poi come descritto nell'esempio 2.

Il numero dei cicli di riempimento viene scelto in modo da avere un riempimento parziale dei pori, preferibilmente compreso tra il 30-70%, con particelle di $Zr(O_3P-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)$.

ESEMPIO 3

(Questo esempio illustra nei dettagli l'uso delle soluzioni organiche del tipo riportato negli esempi 1-1tris per preparare una membrana ibrida costituita da una matrice polimerica riempita con una stabilita percentuale delle desiderate nano-particelle. Caso del polivinilidenfluoruro (PVDF) riempito al 40% in peso con particelle di composizione $Zr(O_3P-OH)_{0.7}(O_3P-C_6H_4-SO_3H)_{1.3}$. Le conducibilità protoniche delle membrane costituite rispettivamente dal polimero puro e dal polimero ibrido sono riportate).

Secondo un procedimento analogo a quello descritto negli esempi 1 e 1 tris, viene preparata una soluzione contenente: 0,07 moli di acido fosforico anidro, 0,13 moli di acido m-solfofenilenfosfonico anidro e 0,1 moli di zirconio propionato anidro in 118 g di NMP.

Si solubilizzano a parte 2,0 g di PVDF in 18 g di NMP. A quest'ultima soluzione si aggiungono 5 g della prima soluzione. La soluzione risultante è tenuta sotto agitazione per

circa 1 ora a temperatura ambiente e poi viene versata su una piastra di vetro, evaporando quindi il solvente per circa 1 ora a 80-90°C e poi per circa 2 ore a 120-130°C. La risultante membrana viene quindi staccata dal supporto immergendo in acqua la piastra di vetro, lavata con una soluzione diluita di HCl, risciacquata con acqua deionizzata e conservata in acqua a temperatura ambiente. La membrana ottenuta (spessore 0,006 cm) è trasparente. La percentuale del fosfato-fosfonato anidro di zirconio di composizione $Zr(O_3P-OH)_{0.7}(O_3P-C_6H_4-SO_3H)_{1.3}$ nella membrana anidra è pari al 40% in peso. La conducibilità protonica è $5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C e 95% di umidità relativa.

La membrana di polimero puro preparata in condizioni simili ha una conducibilità protonica trascurabile ($< 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$).

ESEMPIO 3bis

(Questo esempio illustra l'uso delle soluzioni organiche del tipo riportato negli esempi 1-1tris per preparare una membrana ibrida costituita da una matrice polimerica di uno ionomero a conduzione protonica dello state dell'arte riempita con una stabilità percentuale delle desiderate nano-particelle. Caso del polieterechetone solfonato (s-PEK) riempito al 9.5% in peso con particelle di composizione $Zr(O_3P-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)$. Le conducibilità protoniche delle membrane costituite rispettivamente dallo ionomero puro e dallo ionomero ibrido sono riportate).

2,0 g di s-PEK 1.4, con capacità di scambio ionico $1,4 \cdot 10^{-3}$ equivalenti/g, precedentemente essiccato per una notte a 80°C, vengono solubilizzati in 24 g di NMP a 80°C. A tale soluzione si aggiungono 0,85 g della soluzione preparata secondo l'esempio 1. La risultante soluzione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per circa 1 ora. Con tale soluzione si prepara quindi la membrana ibrida secondo un procedimento analogo a quello descritto nell'esempio 2.

Carl
Munich
Munich

La membrana ottenuta (spessore 0,005 cm) è trasparente. La percentuale in peso del fosfato-fosfonato anidro di zirconio $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P-OH})(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H})$ nella membrana anidra è pari al 9,5%.

La conducibilità protonica è $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C e 95% di umidità relativa.

La conducibilità protonica della membrana di s-PEK 1.4 puro, preparata in condizioni simili, è $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C e 95% di umidità relativa.

ESEMPIO 3tris

(Questo esempio illustra l'uso delle soluzioni organiche del tipo riportato negli esempi 1-1tris per preparare una membrana ibrida costituita da una matrice polimerica di uno ionomero a conduzione protonica dello state dell'arte riempita con una stabilità percentuale delle desiderate nano-particelle. Caso del Nafion riempito con il 10% in peso di particelle di composizione $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P-OH})(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H})$. Le conducibilità protoniche delle membrane costituite rispettivamente dallo ionomero puro e dallo ionomero ibrido sono riportate).

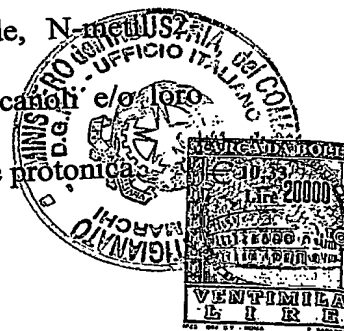
0,1 moli di acido metasulfufenilfosfonico anidro e 0,1 moli di acido fosforico anidro sono solubilizzati in 200 g di propanolo (soluzione a). Separatamente, vengono solubilizzati 0,1 moli di propionato di zirconile anidro (corrispondenti a 20,6 g) in 200 g di propanolo (soluzione b). Si aggiunge quindi lentamente, a temperatura ambiente e sotto agitazione, la soluzione (a) alla soluzione (b) ottenendo una soluzione limpida.

0,51 g di quest'ultima soluzione sono aggiunti a 10 cm^3 di una soluzione di Nafion di composizione: 5% Nafion 1100; 37,5% 1-propanolo; 37,5% 2-propanolo; 20% acqua. Si procede come nell'esempio precedente. La membrana ottenuta (spessore 0,015 cm) è trasparente. La percentuale in peso del fosfato-fosfonato anidro di zirconio $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P-OH})(\text{O}_3\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H})$ nella membrana anidra è pari al 10%. La conducibilità protonica è $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C e 94% di umidità relativa.

La conducibilità protonica di una membrana di Nafion 1100 preparata in condizioni simili, è $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C e 94% di umidità relativa.

Rivendicazioni

1. Soluzioni organiche contenenti sali di metalli tetravalenti e ossiacidi del fosforo dalle quali, dopo evaporazione del solvente, si possano direttamente ottenere composti insolubili di composizione generale $\text{M(IV)(O}_3\text{P-G)}_{2-x}(\text{O}_3\text{P-R-X})_x$ dove: M(IV) è un metallo tetravalente, G è un generico radicale inorganico o organico, $-\text{R}-$ è un radicale organico, X è un gruppo acido e x è un coefficiente compreso tra 0 e 1,5.
2. Soluzioni organiche di cui alla rivendicazione 1, in cui l'anione del sale del metallo tetravalente è scelto preferibilmente tra i carbossilati, i cloruri e gli alcossidi.
3. Soluzioni organiche di cui alla rivendicazione 1, in cui il metallo tetravalente è scelto preferibilmente tra Zr , Ti , Sn , Ce o una miscela di tali metalli tetravalenti.
4. Soluzioni organiche di cui alla rivendicazione 1, in cui il sale del metallo tetravalente è preferibilmente il propionato o il cloruro di zirconile.
5. Soluzioni organiche di cui alla rivendicazione 1, in cui il radicale G è scelto preferibilmente tra i radicali acidi $-\text{OH}$; $-\text{R-SO}_3\text{H}$ e $-\text{R-PO}_3\text{H}_2$ dove $-\text{R}-$ è preferibilmente un radicale organico a catena lineare tipo $-(\text{CH}_2)_n-$ e $-(\text{CF}_2)_n-$.
6. Soluzioni organiche di cui alla rivendicazione 1, in cui il radicale $-\text{R}-$ è preferibilmente un radicale arililenico scelto tra $-\text{C}_6\text{H}_4-$; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2-$ e $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_2-$.
7. Soluzioni organiche di cui alla rivendicazione 1, in cui il gruppo acido X è scelto preferibilmente tra $-\text{SO}_3\text{H}$ e $-\text{PO}_3\text{H}_2$.
8. Soluzioni organiche di cui alla rivendicazione 1, in cui il solvente organico è scelto preferibilmente tra i solventi protonabili quali N,N -dimetilformammide, N -metilpirrolidone, diossano, dimetilsolfossido, acetammide, acetonitrile, vari alcanoli e/o loro miscele, comunemente usati per sciogliere gli attuali ionomeri a conduzione protonica.



9. Uso delle soluzioni organiche di cui alle rivendicazioni 1-8 per ottenere un inserimento di nano-particelle di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti entro i pori di membrane polimeriche o inorganiche porose.

10. Un metodo per il riempimento dei pori di membrane porose, di cui alla rivendicazione 9, con fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti articolato sui seguenti punti: a) preparazione di una soluzione organica di cui alle rivendicazioni 1-8 e che, allo stesso tempo, può contenere o meno un polimero e/o uno ionomero dello stato dell'arte; b) impregnazione della membrana porosa con tale soluzione; c) eliminazione del solvente; d) ripetizione delle procedure b e c sino ad ottenere la desiderata percentuale di riempimento dei pori.

11. Il metodo di preparazione di membrane porose impregnate, di cui alla rivendicazione 10, in cui l'impregnazione dei pori è effettuata: 1) ponendo la membrana come una chiusura del fondo di un tubo; 2) ponendo nel tubo un po' della soluzione organica, di cui al punto (a) della rivendicazione 10, in quantità sufficiente per ricoprire completamente la faccia interna della membrana; 3) tappando la parte superiore del tubo in modo da impedire l'evaporazione del solvente organico; 4) lasciando evaporare il solvente dalla faccia esterna della membrana, aiutandosi eventualmente con un flusso di gas, in modo che il riempimento dei pori prenda luogo essenzialmente a partire da tale faccia.

12. I metodi per la preparazione di membrane porose con pori riempiti di fosfati-fosfonati, di cui alle rivendicazioni 10-11, in cui l'eliminazione finale del solvente nella membrana è effettuata preferibilmente per evaporazione e la reazione di trasformazione del residuo così ottenuto nel fosfato-fosfonato del metallo tetravalente è completata per riscaldamento a 120-150°C per 5-10 ore.

13. Membrane composite a conduzione protonica costituite da membrane porose, polimeriche o inorganiche, con pori riempiti di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti o

con miscele di detti composti con uno ionomero a conduzione protonica e ottenute facendo uso delle soluzioni organiche di cui alle rivendicazioni 1-8.

14. Membrane composite a conduzione protonica di cui alla rivendicazione 13 in cui la membrana porosa polimerica è scelta preferibilmente tra quelle costituite da polimeri chimicamente e/o termicamente stabili quali politetrafluoroetilene, polivinilidenfluoruro e poliestere .

15. Membrane composite a conduzione protonica di cui alla rivendicazione 14 in cui le dimensioni dei pori delle membrane porose siano comprese preferibilmente tra 0,2-20 μm e la porosità sia superiore al 10%.

16. Membrane composite a conduzione protonica di cui alle rivendicazioni 13-15 in cui i fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti per il riempimento dei pori, sono scelti preferibilmente tra $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ e i composti delle serie $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{OH})_{2-x}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H})_x$, e $\text{Zr}(\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H})_{2-x}(\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_x$, con x compreso tra 0,1 e 1,5.

17. Membrane composite costituite da una membrana ceramica porosa parzialmente riempita di un fosfato-fosfonato acido di un metallo tetravalente con attività catalitica.

18. Membrane composite di cui alla rivendicazione 17 in cui il fosfato-fosfonato acido di un metallo tetravalente con attività catalitica è scelto preferibilmente tra quelli riportati alla rivendicazione 16.

19. Uso delle soluzioni organiche di cui alle rivendicazioni 1-8 per preparare nano-polimeri costituiti da nano-particelle di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti dispersi nella matrice di polimeri organici o inorganici solubili negli stessi solventi.

20. Uso delle soluzioni organiche di cui alle rivendicazioni 1-8 per la preparazione di nano-polimeri della rivendicazione 19 in cui la matrice dei polimeri organici è quella di uno ionomero a conduzione protonica.

21. Un metodo per la preparazione di nano-polimeri e di nano-ionomeri di cui alle rivendicazioni 19-20 basato su: a) preparazione di una soluzione organica con una delle composizioni di cui alle rivendicazioni 1-8 e contenente allo stesso tempo un polimero e/o uno ionomero dello stato dell'arte; b) eliminazione del solvente.
22. Il metodo per la preparazione di nano-polimeri e di nano-ionomeri di cui alla rivendicazione 21 in cui l'eliminazione del solvente è effettuata preferibilmente per evaporazione o con un non -solvente del polimero o ionomero.
23. Nano-polimeri costituiti da nano-particelle di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti dispersi nelle matrici di polimeri organici o inorganici.
24. Nano-polimeri di cui alla rivendicazione 23, in cui la matrice polimerica è quella di uno ionomero sintetico dello stato dell'arte scelto preferibilmente fra i polimeri perfluorocarbossisolfonici, i poli-etere-chetoni solfonati, il poli-solfoni solfonati, i poli-eteri-solfoni solfonati.
25. Nano-polimeri di cui alle rivendicazioni 23 e 24, in cui le nano-particelle di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti dispersi nella matrice polimerica sono scelte preferibilmente tra quelle aventi conducibilità protonica $> 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 70°C e 95% di umidità relativa.
26. Nano-polimeri, di cui alle rivendicazioni 23-25, in cui le nano-particelle di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti sono preferibilmente quelle costituite dagli stessi composti riportati nella rivendicazione 16.
27. Uso delle soluzioni organiche di cui alle rivendicazioni 1-8 per ottenere membrane costituite da nano-polimeri di cui alle rivendicazioni 23-26.
28. Un metodo per la preparazione di membrane costituite da nano-polimeri riportati nelle rivendicazioni 23-26 articolato sui seguenti punti: a) preparazione di una soluzione organica con una delle composizioni di cui alle rivendicazioni 1-8 e contenente allo stesso

Carl

Amor

Amor

tempo un polimero e/o uno ionomero dello stato dell'arte; b) uso di tale soluzione organica per ottenere un nano-polimero sotto forma di membrana mediante una tecnica dello stato dell'arte; c) eliminazione del solvente organico e idratazione per ottenere una membrana nano-polimerica contenente la percentuale in peso desiderata del composto lamellare e avente le caratteristiche richieste per una particolare applicazione.

29. Il metodo della rivendicazione 28 in cui la soluzione del punto (a) è versata su una lastra di vetro in modo da ottenere uno strato piano e sottile; il solvente è poi eliminato essiccando per un'ora a 80-90°C e per circa 2 ore a 120-140°C. La risultante membrana viene infine staccata dal supporto.

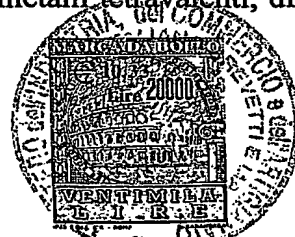
30. Il metodo della rivendicazione 28 in cui la soluzione del punto (a) è usata per ottenere una membrana per mezzo di un film "casting processor" semiautomatico o automatico dello stato dell'arte e il solvente è eliminato come indicato nella rivendicazione 29.

31. Membrane nano-ionomeriche a conduzione protonica costituite da nano-polimeri di cui alle rivendicazioni 23-26.

32. Uso delle soluzioni organiche di cui alle rivendicazioni 1-8 per ottenere un facile inserimento di una grande varietà di nano-particelle lamellari di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti nelle regioni di interfaccia elettrodo/membrana delle PEM FC.

33. Uso delle soluzioni organiche di cui alle rivendicazioni 1-8, addizionate di ionomeri e/o di altri composti a conduzione protonica solubili negli stessi solventi, per ottenere un facile inserimento di una grande varietà di nano-particelle lamellari di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti in miscela con altri composti a conduzione protonica nelle regioni di interfaccia elettrodo/membrana delle PEM FC.

34. Uso delle membrane a conduzione protonica costituite da membrane porose, polimeriche o inorganiche, con pori riempiti di fosfati-fosfonati di metalli tetravalenti, di



cui alle rivendicazioni 13-18, e delle membrane costituite da nano-polimeri, di cui alla rivendicazione 31, in dispositivi elettrochimici.

35. Uso delle membrane a conduzione protonica riportate nella rivendicazione 34 in un dispositivo elettrochimico specificamente progettato per generare energia elettrica da un combustibile.

36. Uso delle membrane a conduzione protonica di cui alla rivendicazione 34 in celle a combustibile specificamente progettate per veicoli elettrici e/o dispositivi elettrici portatili.

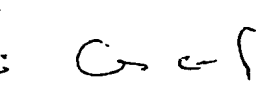

37. Uso delle membrane composite delle rivendicazioni 34 per migliorare la prestazione globale delle membrane ionomeriche dello stato dell'arte in celle a combustibile a idrogeno, a metanolo indiretto e a metanolo diretto.

38. Uso delle membrane di cui alle rivendicazioni 13, 17 e 18 in reattori catalitici a membrana.

I RICHIEDENTI

Giulio Alberti

Mario Casciola



(Dr. Ettore Neri)

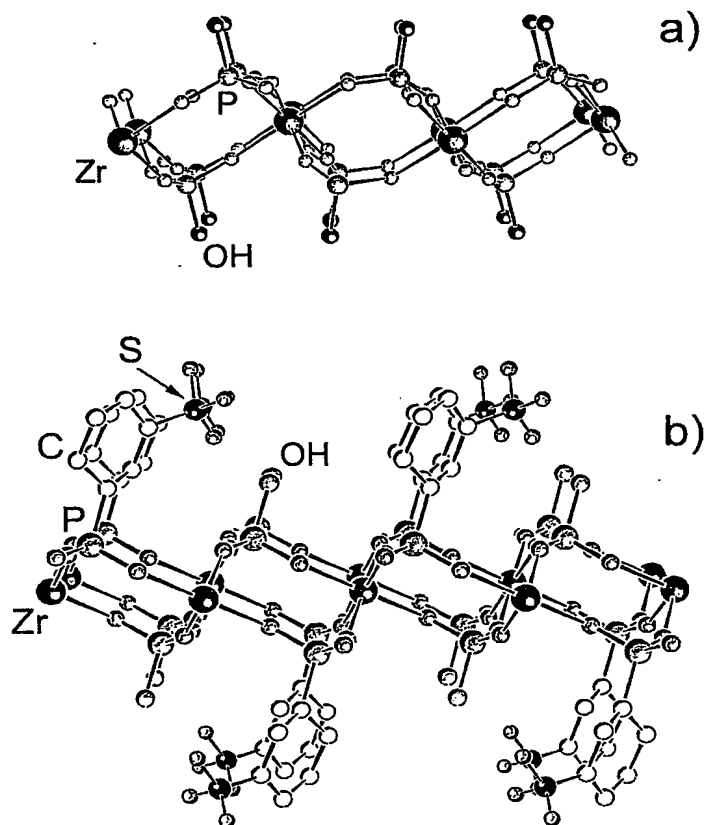



Figura 1

Handwritten signature: Ettore Neri



(Dr. Ettore Neri)
Handwritten signature: Ettore Neri